

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-051708

(43)Date of publication of application : 22.02.2000

(51)Int.Cl.

B01J 35/02  
A01N 25/10  
A01N 25/34  
A01N 59/06  
A01N 59/16  
A01N 59/20  
C08K 3/08  
C08K 3/22  
C08L 83/04  
// C01G 23/047

(21)Application number : 10-225736

(71)Applicant : SHOWA ALUM CORP

(22)Date of filing : 10.08.1998

(72)Inventor : NISHIMORI HIDEKI  
HASHIMOTO AKIRA  
TADA KIYOSHI

## (54) PHOTOCATALYST COATING FILM AND ITS FORMING METHOD

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a photocatalyst coating film excellent in formability and light resistance by using a hydrolyzed polymn. condensate of trifunctional silane expressed by a specified formula and tetrafunctional silane expressed by a specified formula, titanium dioxide particles as a photocatalyst, silver as an antibacterial and antifungal agent, and copper as an antibacterial agent.

SOLUTION: A hydrolyzed polymn. condensate of trifunctional silane expressed by the formula of  $\text{RSi(X)3}$  (wherein R is a hydrocarbon group or the like and X is an alkoxyl group or the like) and tetrafunctional silane expressed by  $\text{Si(X)4}$  (wherein X is an alkoxyl group or the like) is used as a binder source material for titanium dioxide particles as a photocatalyst. Silver salt and copper salt are added to the source material. Thereby, photocatalytic functions such as antibacterial and antifungal effects of the coating are improved to develop excellent antibacterial, antifungal and deodorizing functions. In this method, the silver component in the coating film contains silver ion and/or metal silver, and the concn. of silver ion, metal silver and/or silver compds. is controlled to 0.01 to 5 wt.% calculated as metal silver to the titanium dioxide.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.05.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] 3 organic-functions silane expressed with a formula (X) RSi 3 (the inside of a formula, the hydrocarbon group which R becomes from an alkyl group, a phenyl group, or a vinyl group, and X are an alkoxyl group or a halogen), Hydrolysis and a polycondensation object with 4 organic-functions silane expressed with a formula (X) Si 4 (the inside of a formula and X are an alkoxyl group or a halogen), The deodorization, antibacterial, the photocatalyst coat that has an antifungal function and was excellent in workability and lightfastness which consists of the titanium-dioxide particle as a photocatalyst, silver as an antimicrobial agent and an antifungal agent, and copper as an antimicrobial agent.

[Claim 2] The photocatalyst coat according to claim 1 whose titanium-dioxide concentration is 5 - 80 % of the weight in the concentration in a coat.

[Claim 3] The photocatalyst coat according to claim 1 in which at least one sort of molds chosen from the groups which consist of an anatase mold, a rutile mold, and a bull kite mold as crystal form of a titanium dioxide are contained.

[Claim 4] Furthermore, the photocatalyst coat according to claim 3 in which the titanium oxide of amorphism is contained.

[Claim 5] The photocatalyst coat according to claim 1 in which the anatase mold or the rutile mold, and the anatase mold are contained in as crystal form of a titanium dioxide, and the anatase mold is contained 30% of the weight or more by the ratio in the crystal component of a titanium dioxide.

[Claim 6] The photocatalyst coat according to claim 1 which the concentration of complex ion, metal silver, and/or a silver compound makes it metal silver conversion, it is 0.01 - 5% of the weight of a titanium dioxide, and the concentration of a copper ion, metal copper, and/or a copper compound makes it metal copper conversion including a copper ion and/or metal copper including complex ion and/or metal silver as a copper component in a coat as a silver component in a coat, and is 0.1 - 40% of the weight of a titanium dioxide.

[Claim 7] A photocatalyst coat given [ of the claims 1-6 in which the aluminum hydroxide is furthermore contained at 0 - 50% of the weight of a rate to the titanium dioxide ] in any 1 term.

[Claim 8] The photocatalyst coat according to claim 1 whose thickness is 0.05-5 micrometers.

[Claim 9] 3 organic-functions silane expressed with a formula (X) RSi 3 (the inside of a formula, the hydrocarbon group which R becomes from an alkyl group, a phenyl group, or a vinyl group, and X are an alkoxyl group or a halogen), 4 organic-functions silane expressed with a formula (X) Si 4 (the inside of a formula and X are an alkoxyl group or a halogen) under existence of alcohol or other organic solvents, water, an acid catalyst, the silver salt as an antimicrobial agent and an antifungal agent, and the copper salt as an antimicrobial agent Carry out a polycondensation, form the sol for photocatalyst coat formation, and this sol for photocatalyst coat formation [ hydrolysis and ] [ whether it mixes with the titanium-dioxide particle as a photocatalyst, and ] Or a titanium-dioxide particle is mixed from the time of reaction initiation of the above-mentioned silane compound. The deodorization, antibacterial, the formation approach of a photocatalyst coat of having an antifungal function and having excelled in

workability and lightfastness which are characterized by applying a titanium-dioxide particle content sol to base materials, such as a metal plate, drying or making it heat-treat at the temperature of 500 more degrees C or less after desiccation.

[Claim 10] If the ratio of the raw material of sols for photocatalyst coat formation other than a titanium dioxide, silver salt, and copper salt is expressed with the mole ratio of organic solvent:water:acid-catalyst =x:(1-x):y:z:a of 3 organic-functions silane:4 organic-functions silane:alcohol or others The formation approach of a photocatalyst coat according to claim 9 that the values of x, and y, z and a are  $0.3 \leq x < 0.7$ ,  $0.5 \leq y \leq 1000$ ,  $0.5 \leq z \leq 1000$ , and  $0.00001 \leq a \leq 1$ , respectively.

[Claim 11] The formation approach of a photocatalyst coat according to claim 9 that at least one sort of molds chosen from the groups which consist of an anatase mold, a rutile mold, and a bull kite mold as crystal form of a titanium dioxide are contained.

[Claim 12] Furthermore, the formation approach of a photocatalyst coat according to claim 9 that the titanium oxide of amorphism is contained.

[Claim 13] The formation approach of a photocatalyst coat according to claim 9 that the anatase mold or the rutile mold, and the anatase mold are contained as crystal form of a titanium dioxide, and the anatase mold is contained 30% of the weight or more by the ratio in the crystal component of a titanium dioxide.

[Claim 14] The formation approach of the photocatalyst coat according to claim 9 which silver salt concentration makes it metal silver conversion, it is 0.01 - 5% of the weight of a titanium dioxide, and copper salt concentration makes it metal copper conversion, and is 0.1 - 40% of the weight of a titanium dioxide.

[Claim 15] The formation approach of a photocatalyst coat given [ of the claims 9-14 in which the aluminum hydroxide is furthermore contained at 0 - 50% of the weight of a rate to the titanium dioxide ] in any 1 term.

[Claim 16] The formation approach of a photocatalyst coat given [ of the claims 9-15 whose heat treatment temperature is 300 degrees C or less ] in any 1 term.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to deodorization, antibacterial, the photocatalyst coat that has an antifungal function and was excellent in workability and lightfastness, and its formation approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] If the light which includes ultraviolet rays in photocatalysts, such as a titanium dioxide, is generally irradiated, it is known for many years that the organic substance will carry out oxidative degradation. The application to applications, such as deodorization using the effectiveness of such [ in recent years ] a titanium dioxide, antibacterial, and antifungal, is considered. By a titanium-dioxide particle applying to a base material the sol distributed by water and the organic solvent as an approach of fixing a titanium dioxide to a base material, after desiccation, although there are an approach of making it process and sinter at an elevated temperature and the approach of mixing a titanium-dioxide particle in a binder, when the former makes it sinter, it is limited to that to which a base material can be equal to elevated-temperature baking of a tile etc. On the other hand, by the approach using a binder, since baking at low temperature is comparatively possible, it can apply to various base materials. Low-temperature baking is possible for hydrolysis and polycondensation products, such as alkoxysilane and chlorosilane, and they can be applied to various base materials, and since it is comparatively cheap, they are excellent as a binder of a titanium-dioxide particle.

[0003] Then, by invention of the titanium oxide paint film plasticity constituent for photocatalysts given in JP,8-164334,A, and its process, it is conventionally reported by by using hydrolysis nature silicon compounds, such as alkoxysilane and chlorosilane, for the binder of a titanium dioxide, and using the hydrolysis product of metal alkoxides, such as alkoxysilane, for the binder of a titanium dioxide by the photoreaction nature harmful matter remover given in the patent No. 2618287 official report, and the harmful matter removal approach using this that a coat with the outstanding photocatalyst effectiveness is obtained.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, publication that the coat the former coat excelled [ coat / in / since most most / all or / consist of a mineral constituent, are lacking in workability, and / the latter ] in workability is obtained is not found. Moreover, the coating which contained the binder which consists of the conventional mineral constituent, for example, and the titanium-dioxide particle also in the application which does not need workability Since it does not exfoliate when it applies to homogeneity thinly, but a crack will tend to arise and exfoliate if thickness is set to about 0.5-1 micrometer, The configuration of the Plastic solid which applies a coat was complicated, or since a crack tends to arise and have exfoliated from the part to which the film became thick when formation of a coat also with uniform spreading on a plate is a difficult approach, there was a trouble that use on a postcoat was also difficult.

[0005] In order to solve the trouble that the coat excellent in workability is not obtained in the case of

the conventional method using hydrolysis nature silicon compounds, such as such alkoxysilane and chlorosilane, as a raw material of the binder of a titanium dioxide, 3 organic-functions silane as which this invention persons are previously expressed in a formula (X)  $\text{RSi}_3$  (the inside of a formula, the hydrocarbon group which R becomes from an alkyl group, a phenyl group, or a vinyl group, and X are an alkoxyl group or a halogen), Hydrolysis and a polycondensation object with 4 organic-functions silane expressed with a formula (X)  $\text{Si}_4$  (the inside of a formula and X are an alkoxyl group or a halogen) Invention of a photocatalyst coat excellent in the workability and lightfastness used as the binder raw material of the titanium-dioxide particle as a photocatalyst was proposed (for example, refer to Japanese Patent Application No. No. 183631 [ ten to ]).

[0006] However, by the photocatalyst coat of the point proposal which added and produced the binder to the titanium-dioxide particle as a photocatalyst, it was also considered that the case where a photocatalyst function is inadequate arises depending on an operating environment and an application, and there was a problem that antimicrobial activity was not exertion, in an environment especially with few amounts of ultraviolet rays.

[0007] On the other hand, it is already known by carrying out little support of the suitable metal for a photocatalyst like researches, such as for example, P.Pichat, M.-N.Mozzanega, J.Disdier, and J.-M.Herrmann, *Nouv.J.Chim.*, 6 and 559, (1982) \*\* H.Harada, *Chem.Express*, 6 [12], and 961 (1991), that a photocatalyst function will improve. Here, although much platinum, silver, copper, iron, cobalt, etc. are mentioned to a photocatalyst as a metal which carries out little support, it is known among these for many years that silver, copper, etc. have the very strong antimicrobial activity of the metal itself. Although the photocatalysis by the titanium dioxide cannot demonstrate antibacterial effectiveness in a dark place since it needs the ultraviolet rays included in sunlight, a fluorescent lamp, an ultraviolet ray lamp, etc., it can give the antimicrobial activity in a dark place by adding silver and copper.

[0008] By the way, since the photocatalysis by the titanium dioxide occurs on a titanium-dioxide front face, when it uses for antifungal, the part of the mold which is in contact with the titanium dioxide is decomposed, but in order not to decompose mold but to continue growing up, it is very difficult [ it ] in the location which separated a few from the front face to demonstrate an antifungal effect only with a titanium dioxide under an optical exposure. On the other hand, the silver of producing the photocatalyst coat which adds silver and contains a titanium dioxide for antifungal from effectiveness being not only in antibacterial but in antifungal very much is very desirable.

[0009] Although being added by the raw material as a metal salt is common as for silver or copper when supporting silver and copper to the photocatalyst coat containing a titanium dioxide Since it has the property for complex ion to serve as floc of metal silver, or an oxide by photochemical reaction or oxidation, and to change brown or black, When the silver of extent which can demonstrate an antifungal effect was added, there was a problem of discoloring by the heat at the time of coat baking or the ultraviolet rays at the time of coat use, and there was a problem that it could not be used in the application which thinks especially a fine sight as important. On the other hand, although the discoloration at the time of coat use was small when copper salt was used, there was a problem that it was difficult to demonstrate an antifungal effect.

[0010] The purpose of this invention solves the trouble of the invention technique of a point proposal of the above-mentioned this invention persons. 3 organic-functions silane expressed with a formula (X)  $\text{RSi}_3$  (the inside of a formula, the hydrocarbon group which R becomes from an alkyl group, a phenyl group, or a vinyl group, and X are an alkoxyl group or a halogen), Hydrolysis and a polycondensation object with 4 organic-functions silane expressed with a formula (X)  $\text{Si}_4$  (the inside of a formula and X are an alkoxyl group or a halogen) In the photocatalyst coat excellent in the workability and lightfastness used as the binder raw material of the titanium-dioxide particle as a photocatalyst Raise sharply photocatalyst functions, such as antibacterial [ of the coat produced by adding copper salt with silver salt in a raw material ], antifungal, and deodorization, and it also sets to any of an optical exposure environment or a dark place. The photocatalyst coat which has antibacterial [ outstanding ], antifungal, and a deodorization function, and was excellent in workability and lightfastness is offered, Furthermore, also when the silver salt of extent which can demonstrate an antifungal effect is added, discoloration by

the heat at the time of coat baking or the ultraviolet rays at the time of coat use is small. It can be used also for the application which thinks especially a fine sight as important, and also can form in the front face of all base materials, such as a metal and plastics, and if it is the base material excellent in workability, it is in offering the photocatalyst coat which can be formed and its formation approach of a photocatalyst coat by precoat.

[0011]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, deodorization by this invention, antibacterial, and the photocatalyst coat that has an antifungal function and was excellent in workability and lightfastness 3 organic-functions silane expressed with a formula (X)  $\text{RSi 3}$  (the inside of a formula, the hydrocarbon group which R becomes from an alkyl group, a phenyl group, or a vinyl group, and X are an alkoxyl group or a halogen), It is characterized by consisting of hydrolysis and a polycondensation object with 4 organic-functions silane expressed with a formula (X)  $\text{Si 4}$  (the inside of a formula and X are an alkoxyl group or a halogen), the titanium-dioxide particle as a photocatalyst, silver as an antimicrobial agent and an antifungal agent, and copper as an antimicrobial agent.

[0012] Next the formation approach of the photocatalyst coat by this invention 3 organic-functions silane expressed with a formula (X)  $\text{RSi 3}$  (the inside of a formula, the hydrocarbon group which R becomes from an alkyl group, a phenyl group, or a vinyl group, and X are an alkoxyl group or a halogen), 4 organic-functions silane expressed with a formula (X)  $\text{Si 4}$  (the inside of a formula and X are an alkoxyl group or a halogen) Under existence of alcohol or other organic solvents, water and an acid catalyst, the silver salt as an antimicrobial agent and an antifungal agent, and the copper salt as an antimicrobial agent Carry out a polycondensation, form the sol for photocatalyst coat formation, and this sol for photocatalyst coat formation [ hydrolysis and ] [ whether it mixes with the titanium-dioxide particle as a photocatalyst, and ] Or a titanium-dioxide particle is mixed from the time of reaction initiation of the above-mentioned silane compound, a titanium-dioxide particle content sol is applied to base materials, such as a metal plate, and it is characterized by drying or making it heat-treat at the temperature of 500 more degrees C or less after desiccation.

[0013]

[Embodiment of the Invention] Below, the gestalt of operation of this invention is explained.

[0014] First, deodorization by this invention, antibacterial, and the photocatalyst coat that has an antifungal function and was excellent in workability and lightfastness contain a titanium dioxide, 3 organic-functions silane, 4 organic-functions silane, the silver as an antimicrobial agent and an antifungal agent, and the copper as an antimicrobial agent.

[0015] The object prepared by all technique, such as a particle obtained by the particle prepared by the industrial technique, such as a sulfuric-acid method and a chlorine method, or the hydrothermal method, and the sol-gel method, may be used, and any in powdered or the condition of having made the liquid distributing powder are sufficient as the titanium dioxide used by this invention as a condition of a particle.

[0016] In addition, although a less than 100nm particle titanium dioxide is obtained for the titanium dioxide for pigments whose diameter of a primary particle is about 0.2-0.3 micrometers, and the diameter of a primary particle according to preparation conditions by the sulfuric-acid method and the chlorine method, especially the particle titanium dioxide prepared by the chlorine method a primary particle is small and specific surface area is large is desirable.

[0017] The crystal form of the titanium dioxide prepared industrially is the mixture of a rutile mold, an anatase mold or a rutile mold, and an anatase mold, and the crystal of a bull kite mold may deposit by the hydrothermal method. In this invention, although the titanium-dioxide particle of any crystal form can be used, the titanium oxide of amorphism may be contained depending on the case. As crystal form, the mixture of an anatase mold or a rutile mold, and an anatase mold is desirable, and the object which contains an anatase mold with high quantum efficiency 30% of the weight or more by the ratio in a crystal component is still more desirable.

[0018] Moreover, although 80 or less % of the weight of a suitable amount is added by the concentration in a coat according to the coat property which needs a titanium dioxide, since the workability of a coat is

inferior when titanium-dioxide particle concentration is high, in the concentration in a coat, it is desirable [ when titanium-dioxide particle concentration is low, the photocatalyst effectiveness is small, and / titanium-dioxide concentration ] that it is 5 - 60 % of the weight.

[0019] Moreover, in the above, 3 organic-functions silane used by this invention is expressed with a formula (X)  $\text{RSi}_3$  (the inside of a formula, the hydrocarbon group which R becomes from an alkyl group, a phenyl group, or a vinyl group, and X are an alkoxyl group or a halogen).

[0020] Methyl triethoxysilane, ethyltriethoxysilane, phenyl triethoxysilane, vinyltriethoxysilane, methyl trimethoxysilane, a methyl TORIKUROROE silane, an ethyl TORIKUROROE silane, a vinyl TORIKUROROE silane, etc. are mentioned, and, specifically, at least one or more kinds are used.

[0021] 4 organic-functions silane used by this invention is expressed with a formula (X)  $\text{Si}_4$  (the inside of a formula and X are an alkoxyl group or a halogen), and is a thing.

[0022] A tetra-ethoxy silane, a tetramethoxy silane, a tetra-chloro gardenia fruit run, etc. are mentioned, and, specifically, at least one or more kinds are used.

[0023] After mixing the above-mentioned 3 organic-functions silane and 4 organic-functions silane in this invention, the oligomer of hydrolysis, the objects which carried out the polycondensation, or these silane compounds may be mixed for the case where hydrolysis and the object which carried out the polycondensation are used as a binder, and the above-mentioned 3 organic-functions silane and 4 organic-functions silane, respectively, and hydrolysis and the object which carried out the polycondensation may be used.

[0024] if the mixing ratio of 3 organic-functions silane used by this invention and 4 organic-functions silane is expressed with the mole ratio of 3 organic-functions silane:4 organic-functions silane = x: (1-x) --  $0.3 \leq x < 0.7$  -- it is  $0.4 \leq x \leq 0.6$  preferably. In addition, in using the oligomer of the above-mentioned silane compound for the raw material of a binder, the above-mentioned mole ratio is equivalent to a monomer reduced property. It is because R (hydrocarbon group) will decrease in a coat if x is too small here as for having limited the range of x as mentioned above, so the workability of a coat falls, and the dispersibility of the titanium-dioxide particle in the inside of the sol containing the binder generated from the above-mentioned silane compound will fall when a titanium-dioxide particle front face is a hydrophilic property if x is too large.

[0025] Although especially the silver salt and copper salt that are used in this invention are not limited, a silver nitrate, silver sulfate, a copper nitrate, a copper sulfate, a cuprous chloride, a cupric chloride, and copper carbonate are raised, for example. At least one sort of silver salt and copper salt are used out of these.

[0026] A metal's of silver salt [ in the photocatalyst coat by this invention ] and copper salt existence condition is further considered [ that a silver oxide may also be contained and ] including complex ion and/or metal silver at least as a silver component, although it is unknown. Moreover, it is further considered [ that copper oxide may also be contained and ] including a copper ion and/or metal copper at least as a copper component in a coat. In the produced coat, complex ion and/or metal silver work as an antimicrobial agent and an antifungal agent, and a copper ion and/or metal copper work as an antimicrobial agent.

[0027] the above-mentioned presentation -- setting -- silver salt -- metal silver conversion -- carrying out -- 0.01 - 5 % of the weight and copper salt of a titanium dioxide -- metal copper conversion -- carrying out -- 0.1 - of a titanium dioxide -- it adds 40% of the weight.

[0028] As mentioned above, when adding silver salt and copper salt to coincidence as a metal salt adds only silver salt, antibacterial and the antifungal force are enough, but when only copper salt is added to a coat discoloring at the time of baking or use, it is because antifungal effect of a certain thing with sufficient antimicrobial activity with small and discoloration is not obtained at the time of baking of a coat, or use.

[0029] The addition of silver salt is limited as mentioned above because the discoloration at the time of coat baking and use is large when the antifungal force is not fully demonstrated but adds in a large quantity from an upper limit in the addition of under a minimum.

[0030] It is because the discoloration at the time of coat baking by addition of the copper salt itself or



use will become large if that the addition of copper salt is limited as mentioned above cannot control the discoloration at the time of coat baking by addition of silver salt, or use in the addition of under a minimum but it adds in a large quantity from an upper limit.

[0031] As a raw material of the photocatalyst of this invention, in order to raise the bonding strength of a coat, and thermal resistance, it is desirable to add an aluminum hydroxide. If many this is added too much, since the ratio of the titanium dioxide in a coat will become small and the photocatalyst effectiveness will fall, as for an aluminum hydroxide, it is desirable that the aluminum hydroxide is contained at 0 - 50% of the weight of a rate to a titanium dioxide.

[0032] In addition, as for the thickness of the photocatalyst coat by this invention, it is desirable that it is 0.05-5 micrometers.

[0033] Next, the formation approach of the photocatalyst coat of this invention consists of preparation and coat formation of the sol for photocatalyst coat formation.

[0034] \*\* The sol for photocatalyst coat formation in preparation this invention of the sol for photocatalyst coat formation is obtained by mixing alcohol or other organic solvents, water, an acid catalyst, silver salt, and copper salt by the predetermined ratio, and stirring a titanium-dioxide particle, 3 organic-functions silane, and 4 organic-functions silane. In addition, in order to raise the bonding strength of a coat, and thermal resistance in addition to the above-mentioned raw material, it is desirable to add an aluminum hydroxide.

[0035] Here, as for an acid catalyst, organic acids, such as inorganic acids, such as a sulfuric acid, a nitric acid, and a hydrochloric acid, an acetic acid, and oxalic acid, are used.

[0036] In addition, the oligomer of hydrolysis, the thing which carried out the polycondensation, or these silanes compound may be mixed and used for 3 organic-functions silane and 4 organic-functions silane which are the raw material of the binder of a titanium dioxide, respectively, and they may add a titanium-dioxide particle to which timing before the reaction of a silane, and after a reaction.

[0037] When the ratio of raw materials other than a titanium dioxide, silver salt, copper salt, and an aluminum hydroxide is expressed with the mole ratio of organic solvent:water:acid-catalyst =  $x:(1-x):y:z:a$  of 3 organic-functions silane:4 organic-functions silane:alcohol or others in the above-mentioned sol raw material, the values of  $x$ , and  $y$ ,  $z$  and  $a$  are  $0.3 \leq x < 0.7$ ,  $0.5 \leq y \leq 1000$ ,  $0.5 \leq z \leq 1000$ , and  $0.00001 \leq a \leq 1$ , respectively.

[0038] In the above-mentioned presentation, it is as the above-shown about the value of  $x$  first. If  $y$  exceeds 1000, since with  $[y] 0.5$  [less than] it is difficult to distribute a particle, and the formed element concentration of the prepared sol for photocatalyst coat formation is too low and uniform coat formation is difficult, it is not desirable. Moreover, if time amount exceeds \*\*\*\*\* and  $z$  exceeds 1000 to hydrolysis of a silane, since a sol may lose and gel a fluidity with  $[z] 0.5$  [less than], it is not desirable. Moreover, if with  $[a] 0.00001$  [less than] advance of the hydrolysis reaction of a silane becomes slow and  $a$  exceeds 1, since the period which a reaction progresses too much early and can apply the sol for photocatalyst coat formation to homogeneity will become short, it is not desirable.

[0039] Although especially the process of the titanium dioxide used for preparation of the above-mentioned sol for photocatalyst coat formation is not limited, especially its particle titanium dioxide prepared by the chlorine method a primary particle is small and specific surface area is large is desirable.

[0040] In addition, when using the titanium-dioxide particle which the liquid was made to distribute, the liquid of a dispersion medium is also contained in the above-mentioned presentation.

[0041] Although the particle of all crystal form can be used and the titanium oxide of amorphism may be contained, as crystal form, the titanium dioxide used for preparation of the above-mentioned sol for photocatalyst coat formation has the desirable mixture of an anatase mold or a rutile mold, and an anatase mold, and its object which contains an anatase mold with high quantum efficiency 30% of the weight or more by the ratio in a crystal component is still more desirable.

[0042] Moreover, although 80 or less % of the weight of a suitable amount is added by the concentration in a coat according to the coat property which needs a titanium dioxide, since the workability of a coat is inferior when titanium-dioxide particle concentration is high, in the concentration in a coat, it is

desirable [ when titanium-dioxide particle concentration is low, the photocatalyst effectiveness is small, and / titanium-dioxide concentration ] that it is 5 - 60 % of the weight.

[0043] In addition, as long as the number of averages of R per Si in a silane (hydrocarbon group) is within the limits of 0.3 or more pieces [ less than 0.7 ] in the above-mentioned presentation, a part of presentation of the above-mentioned 3 organic-functions silane used by this invention may be made into 2 organic-functions silane expressed with general formula  $R_2Si(X)_2$  (the inside of a formula, the hydrocarbon group which R becomes from an alkyl group, a phenyl group, or a vinyl group, and X are an alkoxyl group or a halogen).

[0044] \*\* In coat formation this invention, the above-mentioned sol for photocatalyst coat formation is applied to base materials, such as a metal plate, a panel, a tile, and plastics, through direct or a barrier layer. Any approaches, such as a DIP coat, a spray coat, a bar coat, and a roll coat, can be used for the method of application.

[0045] The photocatalyst film can be obtained by drying the base material which applied the above-mentioned sol for photocatalyst coat formation at the temperature beyond a room temperature. When forming a coat for a short time, in addition to desiccation, you may heat-treat below 500 degrees C, but since R (hydrocarbon group) combined with Si atom carries out baking desorption and the flexibility of a coat falls when long duration heat treatment is carried out at 400-500 degrees C, in order to maintain workability, heat treatment of 300 degrees C or less is desirable.

[0046] Although especially the thickness of a photocatalyst coat is not limited, when formation of the coat which does not have a defect when thickness is less than 0.05 micrometers is thick difficult beyond the need, there is no improvement in the photocatalyst effectiveness corresponding to thickness, and since it is uneconomical, it is desirable [ thickness ] that it is 0.05-5 micrometers. However, in also serving as and using functions, such as ultraviolet-rays electric shielding by the titanium dioxide, even thickness 5 micrometers or more does not interfere.

[0047] In addition, in the above-mentioned coat formation, when base materials are plastics, since a base material is decomposed by the titanium dioxide, generally a barrier layer is established between a base material and a photocatalyst coat, but there are few parts where the titanium-dioxide particle in a photocatalyst coat touches a base material, and when a chalking does not happen in actual use, it is not necessary to establish a barrier layer.

[0048] Manufacture of the photocatalyst coat by this invention consists of preparation and coat production of a photocatalyst sol.

[0049] In addition, in applying a photocatalyst coat to a plastics base material, it establishes a barrier layer between the coats which include that plastics are touched and decomposed into a direct titanium dioxide for plastics and a titanium dioxide for a \*\*\*\*\* reason. Furthermore, when a base material is soda lime glass, sodium is spread in the photocatalyst film at the time of photocatalyst coat baking, and a barrier layer is established in order to prevent that photocatalyst activity falls.

[0050] As the above-mentioned barrier layer, although inorganic substances, such as a silicon dioxide and an amorphism titanium dioxide, can mainly be used The substrate film for photocatalyst coats of a publication [ Japanese Patent Application No. / No. 183632 / ten to / which this invention persons proposed previously ] It is the optimal, when it can use suitably as a barrier layer of the photocatalyst coat of this invention and you need especially workability, since the adhesion of a photocatalyst coat can be raised with surface irregularity since it is inorganic-organic complex which has irregularity on a front face, and it excels in workability.

[0051] In the above, the photocatalyst coat by this invention has the outstanding workability because R (hydrocarbon group) combined with Si originating in 3 organic-functions silane remains in a coat and gives flexibility. Moreover, even if that the photocatalyst coat by this invention is excellent in lightfastness has few organic radical components which consist of R in a coat compared with the inorganic frame component which consists of a Si-O-Si component and oxidization decomposition of the organic radical component in a binder is carried out by the photocatalyst effectiveness of a titanium dioxide, it will be because most binders in a coat consist of a Si-O-Si component which is not decomposed by the photocatalyst effectiveness of a titanium dioxide and a chalking does not happen.

[0052] Since the photocatalyst coat by this invention has the deodorization which was excellent in workability and lightfastness and was moreover excellent also in the bottom of an optical exposure, and which environment without light, antibacterial, and an antifungal function, it can be equal to the use under all environments.

[0053] Moreover, especially the photocatalyst coat by this invention can be applied to the base material of an application with the need of maintaining fine sights, such as panel material, at the time of coat baking or use since discoloration is small, and can be used suitably.

[0054] In addition, if the photocatalyst coat by this invention is applied to base materials, such as panel facing, and light is irradiated, oxidative degradation of the harmful matter, such as an odor component, can be carried out according to the photocatalyst effectiveness of titanium oxide, and air clarification can be planned. Moreover, when the photocatalyst coat by this invention is applied to the wall and supply of a kitchen etc. in order to be mainly concerned with a mineral constituent for example, dirt cannot adhere easily, and since the photocatalyst coat by this invention can carry out oxidative degradation also of the dirt, such as a seasoning which remained by washing in cold water etc., according to the photocatalyst effectiveness, it can maintain beauty in a long period of time.

[0055]

[Example] Below, the example of this invention is explained with the example of a comparison.

[0056] The panel facing which prepared the paint film which uses polyester as a principal component in the aluminum front face as example 1 base material was prepared. The substrate film for photocatalyst coats was made to form in the front face of this base material as follows first.

[0057] Namely, SiO<sub>2</sub> with methyl triethoxysilane, the 2-propanol which is a solvent, water, a hydrochloric acid, and a particle size of 0.01-0.02 micrometers that 2-propanol was made to distribute. The particle was prepared as a raw material. In addition, SiO<sub>2</sub> The 2-propanol which is distributing the particle was used as some solvents. The raw material was mixed so that the mole ratio of methyl triethoxysilane, a solvent (2-propanol), water, and a hydrochloric acid might be set to 1:5:4:0.005 and particle concentration might set it 10 % of the weight, and the sol was obtained for methyl triethoxysilane hydrolysis and by carrying out a condensation polymerization. Subsequently, after being immersed and pulling up and drying the panel facing which applied the coat which uses polyester as a principal component on an aluminum front face into this sol at a 2mm [/second ] raising rate, it heat-treated for 5 minutes at 200 degrees C, and the substrate film for photocatalyst coats of 0.6 micrometers of thickness was formed on the panel facing which prepared the paint film which uses polyester as a principal component in the aluminum front face.

[0058] Subsequently, the photocatalyst coat was formed by the following approaches on this substrate film.

[0059] Methyl triethoxysilane, a tetra-ethoxy silane, 2-propanol, water, the nitric acid, the aluminum hydroxide, copper-nitrate 3 hydrate, and the silver nitrate were prepared as a titanium dioxide (a trade name P-25, product made from Japanese Aerosil, Inc.), and other raw materials. It was referred to as methyl triethoxysilane:tetrapod ethoxy silane:2-propanol:water:nitric-acid =0.5:0.5:5:4:0.005 (mole ratio) (the water of hydration of a copper nitrate is also contained in water), it mixed so that it might become 5 % of the weight of titanium-dioxide concentration, 1 % of the weight of aluminum-hydroxide concentration, 2 % of the weight (concentration which the water of hydration removed) of copper-nitrate concentration, and 0.1 % of the weight of silver-nitrate concentration, and these rates were stirred, and prepared the sol for photocatalyst coat formation.

[0060] After having immersed the above-mentioned panel facing with the substrate film in this sol, pulling up at the 2mm [/second ] raising rate next and making it dry at a room temperature for 5 minutes, it heat-treated at 200 degrees C for 5 minutes, and the photocatalyst coat was formed. Thickness was 0.5 micrometers when the cross section of the obtained photocatalyst coat was observed with the scanning electron microscope.

[0061] On the same panel facing as example 2 example 1, the substrate film for photocatalyst coats was formed by the same approach as an example 1. Subsequently, the photocatalyst coat was formed on panel facing with the substrate film by the same approach as an example 1 except the silver-nitrate

concentration in a sol being 0.075 % of the weight. The thickness of the obtained photocatalyst coat was 0.5 micrometers.

[0062] On the same panel facing as example 3 example 1, the substrate film for photocatalyst coats was formed by the same approach as an example 1. Subsequently, the photocatalyst coat was formed on panel facing with the substrate film by the same approach as an example 1 except the silver-nitrate concentration in a sol being 0.05 % of the weight. The thickness of the obtained photocatalyst coat was 0.5 micrometers.

[0063] On the same panel facing as example 4 example 1, the substrate film for photocatalyst coats was formed by the same approach as an example 1. Subsequently, the photocatalyst coat was formed on panel facing with the substrate film by the same approach as an example 1 except the silver-nitrate concentration in a sol being 0.025 % of the weight. The thickness of the obtained photocatalyst coat was 0.5 micrometers.

[0064] On the same panel facing as example 5 example 1, the substrate film for photocatalyst coats was formed by the same approach as an example 1. Subsequently, the photocatalyst coat was formed on panel facing with the substrate film by the same approach as an example 3 except heat treatment temperature being 100 degrees C. The thickness of the obtained photocatalyst coat was 0.5 micrometers.

[0065] On the same panel facing as example 6 example 1, the substrate film for photocatalyst coats was formed by the same approach as an example 1. Subsequently, the photocatalyst coat was formed on panel facing with the substrate film by the same approach as an example 3 except having made it dry for 24 hours, without heat-treating. The thickness of the obtained photocatalyst coat was 0.5 micrometers.

[0066] On the same panel facing as example 7 example 1, the substrate film for photocatalyst coats was formed by the same approach as an example 1. Subsequently, the photocatalyst coat was formed on panel facing with the substrate film by the same approach as an example 4 except the copper-nitrate concentration in a sol being 1 % of the weight. The thickness of the obtained photocatalyst coat was 0.5 micrometers.

[0067] On the same panel facing as example of comparison 1 example 1, the substrate film for photocatalyst coats was formed by the same approach as an example 1. Subsequently, the photocatalyst coat was formed on panel facing with the substrate film by the same approach as an example 5 except not adding a copper nitrate in a sol. The thickness of the obtained photocatalyst coat was 0.5 micrometers.

[0068] On the same panel facing as example of comparison 2 example 1, the substrate film for photocatalyst coats was formed by the same approach as an example 1. Subsequently, the photocatalyst coat was formed on panel facing with the substrate film by the same approach as an example 5 except not adding a silver nitrate in a sol. The thickness of the obtained photocatalyst coat was 0.5 micrometers.

[0069] On the same panel facing as example of comparison 3 example 1, the substrate film for photocatalyst coats was formed by the same approach as an example 1. Subsequently, the photocatalyst coat was formed on panel facing with the substrate film by the same approach as an example 5 except not adding a silver nitrate and a copper nitrate in a sol. The thickness of the obtained photocatalyst coat was 0.5 micrometers.

[0070] About the photocatalyst coat obtained in the evaluation test above-mentioned example and the example of a comparison, a flexibility (workability) trial, the discoloration trial at the time of coat heat treatment, the radiationproofing test, the antimicrobial-activity trial, and the deodorization trial were performed.

[0071] A flexibility (workability) trial is JIS first. According to the approach of K5400, it was divided by 180-degree bending and viewing using the mandril with a diameter of 2mm, and it checked whether there would be any peeling and evaluated. The result of the obtained flexibility trial was collectively shown in the following table 1.

[0072] Next, the discoloration trial at the time of coat heat treatment was evaluated by measuring color difference  $\Delta E$  in the Lab system of the base material before and behind heat treatment of the

photocatalyst coat in an example and the example of a comparison using a color circuit tester SC[ by SUGA tester incorporated company ]-3-CH mold. In addition, since it did not heat-treat but was made to dry for 24 hours, the exam did not carry out the example 6. The result of the discoloration trial at the time of obtained coat heat treatment was collectively shown in the following table 1.

[0073] Next, a radiationproofing test is JIS. After irradiating ultraviolet rays for 300 hours at the base material which applied the photocatalyst using the ultraviolet-rays carbon arc lamp type fading-test machine of B7751 convention, while checking whether the chalking would have happened to the coat, color difference  $\Delta E$  in the Lab system of the base material before and behind UV irradiation was measured and evaluated using the color circuit tester SC[ by SUGA tester incorporated company ]-3-CH mold. The result of the obtained radiationproofing test was collectively shown in the following table 1.

[0074] The antimicrobial-activity trial was performed about *Escherichia coli* (*Escherichia coli* IFO 3972) and *clo KAWAKABI* (*Cladosporium cladosporioides* IFO 6348). Fungus liquid should be related with *Escherichia coli*. 37 degrees C of trial fungus liquid which carried out preculture for 16 to 24 hours are again inoculated into a nutrient agar medium by \*\* and the nutrient agar medium. At homogeneity the fungus body cultivated for 16 to 20 hours to a phosphate buffer solution 37 degrees C Distributed \*\*\*\*, The number of bacilli per ml is  $2.0 \times 10^5$  to  $1.0 \times 10^6$ . Prepare so that it may become, and it is related with *clo KAWAKABI*. After cultivating for 25 degrees C and seven - ten days by the potato dextrose agar, A spore (conidium) is made to float in a dioctyl-sodium-sulfosuccinate solution 0.005%. After filtration and the number of bacilli per ml are  $2.0 \times 10^5$  to  $1.0 \times 10^6$  with gauze. It prepares so that it may become. After applying the substrate film and wiping with the absorbent cotton into which the base material (magnitude: 5cmx5cm) which applied the photocatalyst coat to the maximum front face infiltrated ethanol 99.5% beforehand further lightly, the air-dry thing was made into the sample.

[0075] 1ml of fungus liquid was added on the front face of each sample, respectively. The bottom of a daytime white fluorescent lamp exposure or light was intercepted completely, bacteria were saved at 35 degrees C and mold saved these at 25 degrees C. In addition, when light was irradiated by the fluorescent lamp, the exposure location was adjusted so that a trial side might become 1000 luxs with an illuminometer. Moreover, it was examined similarly, having used the polyethylene film as the contrast sample. Probing the survival bacillus from the sample by the SCDLP culture medium 4 hours after, the number of micro organisms of this inquiry liquid was measured by the standard agar medium and the agar plate culture method (culture and *clo KAWAKABI* cultivate *Escherichia coli* for 25 degrees C and seven days for 35 degrees C and two days) for having used *clo KAWAKABI*, and *Escherichia coli* converted it into per sample. Moreover, measurement immediately after inoculation was performed by the contrast sample. The result of an antimicrobial-activity trial was shown in the following table 2.

[0076] A deodorization trial is heat sealing about the bag after fixing to the bag made from the Pori vinyl fluoride the base material (effective-area 200cm<sup>2</sup>) which applied the photocatalyst coat. It sealed, 3l. of air which subsequently contained ammonia 100ppm was enclosed, light was irradiated by the 20W black light from on this, it carried out by the approach of measuring the gas concentration in a bag with a gas detector 24 hours after initiation under an optical exposure, and rate of ammonia removal % of 24 hours after was measured.

[0077] In addition, distance of a base material and the black light was set to 30cm, measured the gas concentration after an optical exposure similarly [ without putting in the base material which applied the photocatalyst coat ], and made this the blank test. Moreover, the deodorization trial of a coat was performed like the above except intercepting light completely. The result of a deodorization trial of the formed coat was shown in the following table 3.

[0078]

[Table 1]

サンプル	耐屈曲性 (加工性)	皮膜熱処理時の 変色 ( $\Delta E$ )	耐光性	
			チョーキング	色差 ( $\Delta E$ )
実施例 1	折曲げに耐える	0.38	なし	1.50
実施例 2	折曲げに耐える	0.36	なし	0.92
実施例 3	折曲げに耐える	0.34	なし	0.84
実施例 4	折曲げに耐える	0.31	なし	0.72
実施例 5	折曲げに耐える	0.28	なし	0.61
実施例 6	折曲げに耐える	—	なし	0.50
実施例 7	折曲げに耐える	0.32	なし	0.80
比較例 1	折曲げに耐える	3.02	なし	4.00
比較例 2	折曲げに耐える	0.26	なし	0.41
比較例 3	折曲げに耐える	0.11	なし	0.21

[Table 2]

測定	サンプル	1個当たりの生菌数 (大腸菌)		1個当たりの生菌数 (クロカワカビ)	
		光照射 (1000ルクス)	光なし	光照射 (1000ルクス)	光なし
接種直後	対照	$6.2 \times 10^5$	$6.2 \times 10^5$	$6.2 \times 10^5$	$6.2 \times 10^5$
4時間 試験後	実施例 1	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず
	実施例 2	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず
	実施例 3	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず
	実施例 4	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず
	実施例 5	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず
	実施例 6	検出せず	検出せず	420	770
	実施例 7	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず
	比較例 1	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず
	比較例 2	検出せず	検出せず	$3.1 \times 10^5$	$5.0 \times 10^5$
	比較例 3	$3.1 \times 10^5$	$5.5 \times 10^5$	$3.0 \times 10^5$	$5.2 \times 10^5$
	対照	$3.2 \times 10^5$	$6.1 \times 10^5$	$3.3 \times 10^5$	$5.3 \times 10^5$

[Table 3]

サンプル	消臭効果 (アンモニア除去率%)	
	光照射	光なし
実施例 1	100	90
実施例 2	100	90
実施例 3	100	88
実施例 4	98	84
実施例 5	100	87
実施例 6	100	86
実施例 7	95	76
比較例 1	97	85
比較例 2	98	84
比較例 3	95	80
空試験	34	34

The photocatalyst coats by examples 1-7 were the deodorization which is excellent also in flexibility (workability) and lightfastness, and was excellent also in the bottom of an optical exposure, and which environment without light, antibacterial, and a thing which has an antifungal function so that clearly from the above-mentioned tables 1-3. Moreover, the base material of the examples 1-5 which heat-treated the photocatalyst coat, and an example 7 had the very small discoloration before and behind heat treatment. In addition, since the photocatalyst effectiveness was demonstrated when light is irradiated, the result that the deodorization force excelled more compared with the case where he has no optical exposure was brought. On the other hand, although the photocatalyst coat by the example 1 of a comparison is excellent in flexibility (workability), deodorization, antibacterial, and an antifungal effect and the chalking did not happen after the radiationproofing test, since silver salt was added without adding copper salt, the color difference before and behind a radiationproofing test and the color difference before and behind coat heat treatment became large. Moreover, although flexibility (workability), lightfastness, deodorization, and antibacterial effectiveness were excellent in the photocatalyst coat by the example 2 of a comparison and its color difference before and behind coat heat treatment was also small, since it added copper salt, without adding silver salt, an antifungal effect was hardly seen. Although flexibility (workability), lightfastness, and the deodorization effectiveness are excellent in the photocatalyst coat by the example 3 of a comparison and its color difference before and behind coat heat treatment is also small, since it had not added silver salt and copper salt, in this test condition, most of antibacterial and an antifungal effect was not seen.

[0079] In addition, in the deodorization trial, the elimination factor of ammonia was 34% in the blank test. This is considered for ammonia to stick to the bag used for the trial.

[0080]

[Effect of the Invention] The photocatalyst coat by this invention is 3 organic-functions silane expressed with a formula (X)  $\text{RSi}_3$  (the inside of a formula, the hydrocarbon group which R becomes from an alkyl group, a phenyl group, or a vinyl group, and X are an alkoxyl group or a halogen) as mentioned above, Hydrolysis and a polycondensation object with 4 organic-functions silane expressed with a formula (X)  $\text{Si}_4$  (the inside of a formula and X are an alkoxyl group or a halogen), It is what consists of the titanium-dioxide particle as a photocatalyst, silver as an antimicrobial agent and an antifungal agent, and copper as an antimicrobial agent. Since it has the deodorization which was excellent in workability and lightfastness and was moreover excellent also in the bottom of an optical exposure, and which environment without light, antibacterial, and an antifungal function, it can be equal to the use under all environments. Moreover, especially the photocatalyst coat by this invention is applied to the base material of an application with the need of maintaining fine sights, such as panel material, at the time of

coat baking or use since discoloration is small, and does so the effectiveness that it can use suitably. (



(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-51708

(P2000-51708A)

(43)公開日 平成12年2月22日(2000.2.22)

(51)IntCl <sup>7</sup>	識別記号	F I	ページ(参考)
B 0 1 J	35/02	B 0 1 J	35/02 J 4 G 0 4 7
A 0 1 N	25/10	A 0 1 N	25/10 4 G 0 6 9
	25/34		25/34 Z 4 H 0 1 1
	59/06		59/06 Z 4 J 0 0 2
	59/16		59/16 A

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平10-225736

(22)出願日 平成10年8月10日(1998.8.10)

(71)出願人 000186843

昭和アルミニウム株式会社

大阪府堺市海山町6丁224番地

(72)発明者 西森 秀樹

堺市海山町6丁224番地 昭和アルミニウ

ム株式会社内

(72)発明者 橋本 明

堺市海山町6丁224番地 昭和アルミニウ

ム株式会社内

(74)代理人 100060874

弁理士 岸本 瑛之助 (外4名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光触媒皮膜およびその形成方法

(57)【要約】

【課題】 光照射環境あるいは暗所のいずれにおいても、優れた抗菌、防かび、および消臭機能を有しかつ加工性・耐光性に優れた光触媒効果を持ち、また皮膜焼成時の熱による変色が小さくかつ防かび機能を発揮できる程度の銀塩を添加した場合にも紫外線による変色が小さいうえに、金属、プラスチック等のあらゆる基材の表面に形成することができる光触媒皮膜を提供する。

【解決手段】 光触媒皮膜は、式 $RSi(X)_3$ で表される3官能シランと、式 $Si(X)_4$ で表される4官能シランとの加水分解・重縮合物と、光触媒としての二酸化チタン粒子と、抗菌剤・防かび剤としての銀と、抗菌剤としての銅とよりなる。光触媒皮膜の形成方法は、上記3官能シランと4官能シランとを、有機溶媒、水、および酸触媒、銀塩、銅塩の存在下で、加水分解・重縮合して光触媒皮膜形成用ゾルを形成する。このゾルを光触媒としての二酸化チタン粒子と混合し、混合物を基材に塗布し、乾燥および/または熱処理する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 式 $RSi(X)_3$ （式中、Rはアルキル基、フェニル基、またはビニル基よりなる炭化水素基、Xはアルコキシ基、またはハロゲンである）で表される3官能シランと、式 $Si(X)_4$ （式中、Xはアルコキシ基、またはハロゲンである）で表される4官能シランとの加水分解・重縮合物と、光触媒としての二酸化チタン粒子と、抗菌剤・防かび剤としての銀と、抗菌剤としての銅とよりなる、消臭、抗菌、防かび機能を有しかつ加工性・耐光性に優れた光触媒皮膜。

【請求項2】 二酸化チタン濃度が皮膜中濃度において5～80重量%である、請求項1記載の光触媒皮膜。

【請求項3】 二酸化チタンの結晶形としてアナターゼ型、ルチル型、ブルカイト型よりなる群の中から選ばれた少なくとも1種の型が含まれている、請求項1記載の光触媒皮膜。

【請求項4】 さらに、無定形の酸化チタンが含まれている、請求項3記載の光触媒皮膜。

【請求項5】 二酸化チタンの結晶形としてアナターゼ型、あるいはルチル型とアナターゼ型とが含まれており、かつアナターゼ型が二酸化チタンの結晶成分中の比率で30重量%以上含まれている、請求項1記載の光触媒皮膜。

【請求項6】 皮膜中の銀成分として銀イオンおよび／または金属銀を含み、銀イオン、金属銀および／または銀化合物の濃度が金属銀換算にして二酸化チタンの0.01～5重量%であり、皮膜中の銅成分として銅イオンおよび／または金属銅を含み、銅イオン、金属銅および／または銅化合物の濃度が金属銅換算にして二酸化チタンの0.1～40重量%である、請求項1記載の光触媒皮膜。

【請求項7】 さらに二酸化チタンに対して水酸化アルミニウムが0～50重量%の割合で含まれている、請求項1～6のうちのいずれか1項記載の光触媒皮膜。

【請求項8】 膜厚が0.05～5 $\mu m$ である、請求項1記載の光触媒皮膜。

【請求項9】 式 $RSi(X)_3$ （式中、Rはアルキル基、フェニル基、またはビニル基よりなる炭化水素基、Xはアルコキシ基、またはハロゲンである）で表される3官能シランと、式 $Si(X)_4$ （式中、Xはアルコキシ基、またはハロゲンである）で表される4官能シランとを、アルコールもしくはその他の有機溶媒、水、酸触媒、抗菌剤・防かび剤としての銀塩、抗菌剤としての銅塩の存在下で、加水分解・重縮合して光触媒皮膜形成用ゾルを形成し、この光触媒皮膜形成用ゾルを光触媒としての二酸化チタン粒子と混合するか、または上記シラン化合物の反応開始時から二酸化チタン粒子を混合し、二酸化チタン粒子含有ゾルを金属板等の基材に塗布し、乾燥するか、または乾燥後さらに500℃以下の温度で熱処理させることを特徴とする、消臭、抗菌、防か

び機能を有しかつ加工性・耐光性に優れた光触媒皮膜の形成方法。

【請求項10】 二酸化チタン、銀塩および銅塩以外の光触媒皮膜形成用ゾルの原料の比率を、3官能シラン：4官能シラン：アルコールもしくはその他の有機溶媒：水：酸触媒＝x：(1-x)：y：z：aのモル比で表すと、x、y、z、aの値がそれぞれ0.3≤x<0.7、0.5≤y≤1000、0.5≤z≤1000、0.00001≤a≤1である、請求項9記載の光触媒皮膜の形成方法。

【請求項11】 二酸化チタンの結晶形としてアナターゼ型、ルチル型、ブルカイト型よりなる群の中から選ばれた少なくとも1種の型が含まれている、請求項9記載の光触媒皮膜の形成方法。

【請求項12】 さらに、無定形の酸化チタンが含まれている、請求項9記載の光触媒皮膜の形成方法。

【請求項13】 二酸化チタンの結晶形としてアナターゼ型、あるいはルチル型とアナターゼ型とが含まれており、かつアナターゼ型が二酸化チタンの結晶成分中の比率で30重量%以上含まれている、請求項9記載の光触媒皮膜の形成方法。

【請求項14】 銀塩濃度が金属銀換算にして二酸化チタンの0.01～5重量%であり、銅塩濃度が金属銅換算にして二酸化チタンの0.1～40重量%である、請求項9記載の光触媒皮膜の形成方法。

【請求項15】 さらに二酸化チタンに対して水酸化アルミニウムが0～50重量%の割合で含まれている、請求項9～14のうちのいずれか1項記載の光触媒皮膜の形成方法。

【請求項16】 熱処理温度が300℃以下である、請求項9～15のうちのいずれか1項記載の光触媒皮膜の形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、消臭、抗菌、および防かび機能を有しかつ加工性・耐光性に優れた光触媒皮膜およびその形成方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】一般に、二酸化チタン等の光触媒に紫外線を含む光を照射すると、有機物が酸化分解することは古くから知られている。近年このような二酸化チタンの効果を利用した消臭、抗菌、防かび等の用途への応用が検討されている。二酸化チタンを基材に固定する方法として、基材に二酸化チタン粒子が水や有機溶媒に分散されたゾルを塗布し乾燥後、高温で処理し焼結させる方法と、二酸化チタン粒子をバインダーに混入する方法とがあるが、前者の焼結させる場合は、基材がタイルなどの高温焼成に耐えられるものに限定される。一方、バインダーを用いる方法では、比較的低温での焼成が可能であるため、様々な基材に塗布することができる。アルコキ

シシランやクロロシラン等の加水分解・重縮合生成物は、低温焼成が可能で、様々な基材に塗布することができ、比較的安価であるため、二酸化チタン粒子のバインダーとして優れている。

【0003】そこで、従来、特開平8-164334号公報記載の光触媒用酸化チタン塗膜形成性組成物及びその製法の発明では、アルコキシシランやクロロシラン等の加水分解性ケイ素化合物を二酸化チタンのバインダーに用い、特許第2618287号公報記載の光反応性有害物質除去剤及びこれを用いる有害物質除去方法では、アルコキシシラン等の金属アルコキシドの加水分解生成物を二酸化チタンのバインダーに用いることにより、優れた光触媒効果を持つ皮膜が得られることが報告されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前者の皮膜は、成分のすべてもしくはほとんどが無機成分からなるため、加工性に乏しく、また後者においても加工性に優れた皮膜が得られるという記載は見当たらない。また、加工性を必要としない用途においても、例えば従来の無機成分からなるバインダーと二酸化チタン粒子とを含んだ塗料は、薄く均一に塗布した場合は剥離しないが、膜厚が0.5~1μm程度になるとクラックが生じ剥離しやすいため、皮膜を塗布する成形体の形状が複雑もしくは平板への塗布でも均一な皮膜の形成が困難な方法の場合、膜が厚くなった部分からクラックが生じ剥離しやすいため、ポストコートへの利用も難しいという問題点があった。

【0005】このようなアルコキシシランやクロロシラン等の加水分解性ケイ素化合物を二酸化チタンのバインダーの原料として用いた従来法の場合、加工性に優れた皮膜が得られないという問題点を解決するため、本発明者らは先に、式 $RSi(X)_3$ （式中、Rはアルキル基、フェニル基、またはビニル基よりなる炭化水素基、Xはアルコキシ基、またはハロゲンである）で表される3官能シランと、式 $Si(X)_4$ （式中、Xはアルコキシ基、またはハロゲンである）で表される4官能シランとの加水分解・重縮合物を、光触媒としての二酸化チタン粒子のバインダー原料とした加工性・耐光性に優れた光触媒皮膜の発明を提案した（例えば特願平10-183631号参照）。

【0006】しかしながら、光触媒としての二酸化チタン粒子にバインダーを加えて作製した先提案の光触媒皮膜では、使用環境と用途によっては光触媒機能が不十分な場合が生じることも考えられ、特に紫外線量が少ない環境では、抗菌力が発揮できないという問題があった。

【0007】一方、例えばP. Pichat, M.-N. Mozzanega, J. Disdier, and J.-M. Herrmann, Nouv. J. Chim., 6, 559, (1982), や H. Harada, Chem. Express, 6[12], 961 (1991), 等の研究のように、光触媒に適当な金属を少量担持することに

より、光触媒機能が向上することが既に知られている。ここで、光触媒に少量担持する金属としては、白金、銀、銅、鉄、コバルト等多数挙げられるが、これらのうち、銀、銅等は金属自体の抗菌力が大変強いことが古くから知られている。二酸化チタンによる光触媒反応は、太陽光、蛍光灯、紫外線ランプ等に含まれる紫外線を必要とするため、暗所においては抗菌効果を発揮することができないが、銀や銅を添加することにより、暗所における抗菌力を付与することができる。

10 【0008】ところで、二酸化チタンによる光触媒反応は、二酸化チタン表面で起こるため、防かびに利用した場合、二酸化チタンと接しているかびの部分は分解されるが、表面から少し離れた位置では、かびは分解せず、成長し続けるため、光照射下においても二酸化チタンのみで防かび効果を発揮するのは非常に困難である。これに対し、銀は、抗菌のみならず、防かびにも非常に効果があることから、防かびのために銀を添加して二酸化チタンを含む光触媒皮膜を作製することは非常に好ましい。

20 【0009】二酸化チタンを含む光触媒皮膜に銀や銅を担持する場合、銀や銅は金属塩として原料に添加されるのが一般的であるが、銀イオンは光化学反応や酸化により金属銀の凝集体あるいは酸化物となり、褐色あるいは黒色に変化するという性質を有するため、防かび効果を発揮できる程度の銀を添加した場合には、皮膜焼成時の熱や皮膜使用時の紫外線により変色するという問題があり、特に美観を重視する用途においては使用できないという問題があった。一方、銅塩を使用した場合には、皮膜使用時の変色は小さいものの、防かび効果を発揮するのが困難であるという問題があった。

30 【0010】本発明の目的は、上記の本発明者らの先提案の発明技術の問題点を解決し、式 $RSi(X)_3$ （式中、Rはアルキル基、フェニル基、またはビニル基よりなる炭化水素基、Xはアルコキシ基、またはハロゲンである）で表される3官能シランと、式 $Si(X)_4$

4（式中、Xはアルコキシ基、またはハロゲンである）で表される4官能シランとの加水分解・重縮合物を、光触媒としての二酸化チタン粒子のバインダー原料とした加工性・耐光性に優れた光触媒皮膜において、原料に銀塩と共に銅塩を添加することにより、作製した皮膜の抗菌、防かび、消臭などの光触媒機能を大幅に向上させ、光照射環境あるいは暗所のいずれにおいても、優れた抗菌、防かび、および消臭機能を有しかつ加工性・耐光性に優れた光触媒皮膜を提供すること、さらに、防かび効果を発揮できる程度の銀塩を添加した場合にも皮膜焼成時の熱や皮膜使用時の紫外線による変色が小さく、特に美観を重視する用途にも使用できるうえに、金属、プラスチック等のあらゆる基材の表面に形成することができ、加工性に優れた基材であれば、プレコートにより光触媒皮膜の形成が可能である、光触媒皮膜およ

びその形成方法を提供することにある。

#### 【0011】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、本発明による消臭、抗菌、および防かび機能を有しかつ加工性・耐光性に優れた光触媒皮膜は、式 $RSi(X)_3$ （式中、Rはアルキル基、フェニル基、またはビニル基よりなる炭化水素基、Xはアルコキシル基、またはハロゲンである）で表される3官能シランと、式 $Si(X)_4$ （式中、Xはアルコキシル基、またはハロゲンである）で表される4官能シランとの加水分解・重縮

合物と、光触媒としての二酸化チタン粒子と、抗菌剤・防かび剤としての銀と、抗菌剤としての銅とよりなることを特徴としている。

【0012】つぎに、本発明による光触媒皮膜の形成方法は、式 $RSi(X)_3$ （式中、Rはアルキル基、フェニル基、またはビニル基よりなる炭化水素基、Xはアルコキシル基、またはハロゲンである）で表される3官能シランと、式 $Si(X)_4$ （式中、Xはアルコキシル基、またはハロゲンである）で表される4官能シランとを、アルコールもしくはその他の有機溶媒、水、および酸触媒、抗菌剤・防かび剤としての銀塩、抗菌剤としての銅塩の存在下で、加水分解・重縮合して光触媒皮膜形成用ゾルを形成し、この光触媒皮膜形成用ゾルを光触媒としての二酸化チタン粒子と混合するか、または上記シラン化合物の反応開始時から二酸化チタン粒子を混合し、二酸化チタン粒子含有ゾルを金属板等の基材に塗布し、乾燥するか、または乾燥後さらに500℃以下の温度で熱処理させることを特徴としている。

#### 【0013】

【発明の実施の形態】つぎに、本発明の実施の形態を説明する。

【0014】まず、本発明による消臭、抗菌、および防かび機能を有しかつ加工性・耐光性に優れた光触媒皮膜は、二酸化チタンと3官能シランと4官能シランと、抗菌剤・防かび剤としての銀と、抗菌剤としての銅とを含んでいる。

【0015】本発明で用いられる二酸化チタンは、硫酸法、塩素法等の工業的手法により調製された粒子あるいは水熱法、ゾルーゲル法により得られた粒子などのあらゆる手法で調製された物が用いられ、粒子の状態としては、粉末状あるいは粉末を液体に分散させた状態のいずれでもよい。

【0016】なお、硫酸法および塩素法では、調製条件により一次粒子径が0.2~0.3μm程度の顔料用二酸化チタンと、一次粒子径が100nm未満の微粒子二酸化チタンが得られるが、一次粒子が小さく比表面積が大きい塩素法により調製した微粒子二酸化チタンが特に好ましい。

【0017】工業的に調製される二酸化チタンの結晶形は、ルチル型、アナターゼ型、あるいはルチル型とアナ

ターゼ型の混合物であり、水熱法では、ブルカイト型の結晶が析出する場合がある。本発明では、いかなる結晶形の二酸化チタン粒子をも用いることができるが、場合によっては、無定形の酸化チタンが含まれていても良い。結晶形としては、アナターゼ型、あるいはルチル型とアナターゼ型との混合物が好ましく、量子効率の高いアナターゼ型を結晶成分中の比率で30重量%以上含む物が、さらに好ましい。

【0018】また、二酸化チタンは必要な皮膜特性に従って皮膜中濃度で80重量%以下の好適な量が添加されるが、二酸化チタン粒子濃度が低い場合には光触媒効果が小さく、二酸化チタン粒子濃度が高い場合には皮膜の加工性が劣るため、二酸化チタン濃度は、皮膜中濃度において5~60重量%であるのが、好ましい。

【0019】また上記において、本発明で用いる3官能シランは、式 $RSi(X)_3$ （式中、Rはアルキル基、フェニル基、またはビニル基よりなる炭化水素基、Xはアルコキシル基、またはハロゲンである）で表されるものである。

【0020】具体的には、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリクロロエシラン、エチルトリクロロエシラン、ビニルトリクロロエシラン等が挙げられ、少なくとも1種類以上用いられる。

【0021】本発明で用いる4官能シランは、式 $Si(X)_4$ （式中、Xはアルコキシル基、またはハロゲンである）で表されるものである。

【0022】具体的には、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラクロロシラン等が挙げられ、少なくとも1種類以上用いられる。

【0023】本発明においては上記3官能シランと4官能シランとを混合した後、加水分解・重縮合させた物をバインダーとして用いる場合と、上記3官能シランと4官能シランをそれぞれ加水分解・重縮合させた物、あるいはこれらのシラン化合物のオリゴマーを混合して加水分解・重縮合させた物を用いる場合がある。

【0024】本発明で用いる3官能シランと4官能シランの混合比は、3官能シラン：4官能シラン=x：(1-x)のモル比で表すと、 $0.3 \leq x < 0.7$ 、好ましくは $0.4 \leq x \leq 0.6$ である。なお、上記シラン化合物のオリゴマーをバインダーの原料に用いる場合には、上記モル比はモノマー換算値に相当する。ここで、xの範囲を上記のように限定したのは、xが小さすぎると、皮膜中にR（炭化水素基）が少なくなるため皮膜の加工性が低下し、xが大きすぎると、二酸化チタン粒子表面が親水性である場合、上記シラン化合物より生成したバインダーを含んだゾル中での二酸化チタン粒子の分散性が低下するからである。

【0025】本発明において用いる銀塩および銅塩は、

特に限定されないが、例えば硝酸銀、硫酸銀、硝酸銅、硫酸銅、塩化第一銅、塩化第二銅、炭酸銅があげられる。これらの中から少なくとも1種の銀塩および銅塩が用いられる。

【0026】本発明による光触媒皮膜中における銀塩および銅塩の金属の存在状態は、不明であるが、銀成分として少なくとも銀イオンおよび/または金属銀を含み、さらに、酸化銀も含まれる場合もあると思われる。また、皮膜中の銅成分として少なくとも銅イオンおよび/または金属銅を含み、さらに、酸化銅も含まれる場合もあると思われる。作製した皮膜において、銀イオンおよび/または金属銀は抗菌剤・防かび剤として働き、銅イオンおよび/または金属銅は抗菌剤として働く。

【0027】上記組成において、銀塩を、金属銀換算にして二酸化チタンの0.01~5重量%、また銅塩を、金属銅換算にして二酸化チタンの0.1~40重量%添加する。

【0028】上記のように、金属塩として銀塩と銅塩を同時に添加するのは、銀塩のみを添加した場合には、抗菌、防かび力は充分であるが、皮膜が焼成あるいは使用時に変色するのに対し、銅塩のみを添加した場合には、皮膜の焼成あるいは使用時に変色が小さくかつ抗菌力はあるものの、充分な防かび効果が得られないからである。

【0029】銀塩の添加量が上記のように限定されるのは、下限未満の添加量では、防かび力が充分に発揮されず、上限より多量に添加すると、皮膜焼成および使用時の変色が大きいからである。

【0030】銅塩の添加量が上記のように限定されるのは、下限未満の添加量では、銀塩の添加による皮膜焼成時あるいは使用時における変色を抑制することができず、上限より多量に添加すると、銅塩自体の添加による皮膜焼成時あるいは使用時における変色が大きくなるからである。

【0031】本発明の光触媒の原料として、皮膜の結合力、および耐熱性を向上させるため、水酸化アルミニウムを添加するのが好ましい。水酸化アルミニウムは、これを多く添加しすぎると、皮膜中の二酸化チタンの比率が小さくなり、光触媒効果が低下するため、二酸化チタンに対して水酸化アルミニウムが0~50重量%の割合で含まれているのが、好ましい。

【0032】なお、本発明による光触媒皮膜の膜厚は、0.05~5μmであるのが、好ましい。

【0033】つぎに、本発明の光触媒皮膜の形成方法は、光触媒皮膜形成用ゾルの調製と皮膜形成とからなる。

【0034】① 光触媒皮膜形成用ゾルの調製

本発明における光触媒皮膜形成用ゾルは、二酸化チタン粒子、3官能シランと、4官能シランとを、アルコールもしくはその他の有機溶媒、水、酸触媒、銀塩、および

銅塩を、所定の比率で混合、攪拌することにより得られる。なお、上記原料に加えて、皮膜の結合力、および耐熱性を向上させるため、水酸化アルミニウムを添加することが好ましい。

【0035】ここで、酸触媒は、硫酸、硝酸、塩酸などの無機酸、酢酸、シュウ酸などの有機酸が用いられる。

【0036】なお、二酸化チタンのバインダーの原料である3官能シランと4官能シランとは、それぞれ加水分解・重縮合させたものあるいはこれらシラン化合物のオリゴマーを混合して用いても良く、二酸化チタン粒子はシランの反応前、反応後のいずれのタイミングで添加しても良い。

【0037】上記ゾル原料の中で二酸化チタン、銀塩、銅塩および水酸化アルミニウム以外の原料の比率を、3官能シラン：4官能シラン：アルコールもしくはその他の有機溶媒：水：酸触媒=x：(1-x)：y：z：aのモル比で表すと、x、y、z、aの値がそれぞれ0.3≤x<0.7、0.5≤y≤1000、0.5≤z≤1000、0.00001≤a≤1である。

【0038】上記組成において、まずxの値については前掲の通りである。yが0.5未満であれば、粒子を分散させるのが困難であり、yが1000を越えると、調製した光触媒皮膜形成用ゾルの固形成分濃度が低すぎるため均一な皮膜形成が困難であるので、好ましくない。また、zが0.5未満であれば、シランの加水分解に時間がかかり、zが1000を越えると、ゾルが流動性を失い、ゲル化する可能性があるため、好ましくない。またaが0.00001未満であれば、シランの加水分解反応の進行が遅くなり、aが1を越えると、反応が早く進みすぎ、光触媒皮膜形成用ゾルを均一に塗布できる期間が短くなるため、好ましくない。

【0039】上記光触媒皮膜形成用ゾルの調製に用いる二酸化チタンの製法は、とくに限定されないが、一次粒子が小さく比表面積が大きい塩素法により調製した微粒子二酸化チタンがとくに好ましい。

【0040】なお、液体に分散させた二酸化チタン粒子を用いる場合には、分散媒の液体も上記組成に含まれる。

【0041】上記光触媒皮膜形成用ゾルの調製に用いる二酸化チタンは、あらゆる結晶形の粒子を用いることができ、無定形の酸化チタンが含まれていても良いが、結晶形としては、アナターゼ型、あるいはルチル型とアナターゼ型との混合物が好ましく、量子効率の高いアナターゼ型を結晶成分中の比率で30重量%以上含む物が、さらに好ましい。

【0042】また、二酸化チタンは必要な皮膜特性に従って皮膜中濃度で80重量%以下の好適量が添加されるが、二酸化チタン粒子濃度が低い場合には光触媒効果が小さく、二酸化チタン粒子濃度が高い場合には皮膜の加工性が劣るため、二酸化チタン濃度は、皮膜中濃度に

において5~60重量%であるのが、好ましい。

【0043】なお、上記組成においてシラン中のSi 1個あたりのR（炭化水素基）の平均数が0.3個以上0.7個未満の範囲内であれば、本発明で用いる上記3官能シランの組成の一部を、一般式 $R_2Si(X)$

2（式中、Rはアルキル基、フェニル基、またはビニル基よりなる炭化水素基、Xはアルコキシ基、またはハロゲンである）で表される2官能シランにしても良い。

#### 【0044】② 皮膜形成

本発明において、上記光触媒皮膜形成用ゾルは、金属板、パネル、タイル、プラスチック等の基材に、直接あるいはバリアー層を介して塗布される。塗布方法は、ディップコート、スプレーコート、バーコート、ロールコートなどいかなる方法をも用いることができる。

【0045】上記光触媒皮膜形成用ゾルを塗布した基材を、室温以上の温度で乾燥することにより、光触媒膜を得ることができる。短時間で皮膜を形成する場合には、乾燥に加えて500℃以下で熱処理しても良いが、400~500℃で長時間熱処理した場合、Si原子に結合したR（炭化水素基）が焼成脱離し、皮膜の柔軟性が低下するため、加工性を保つためには300℃以下の熱処理が好ましい。

【0046】光触媒皮膜の厚さはとくに限定されないが、膜厚が0.05μm未満の場合、欠陥の無い皮膜の形成が困難であり、また必要以上に厚い場合は、厚さに見合う光触媒効果の向上がなく、不経済なため、膜厚は、0.05~5μmであるのが、好ましい。ただし、二酸化チタンによる紫外線遮蔽などの機能も兼ねて使用する場合には、5μm以上の膜厚でも差し支えない。

【0047】なお、上記の皮膜形成において、基材がプラスチックの場合は、二酸化チタンにより基材が分解されるため、一般的には基材と光触媒皮膜の間にバリアー層を設けるが、光触媒皮膜中の二酸化チタン粒子が基材に触れる箇所が少なく、実際の使用においてチョーキングが起こらない場合には、バリアー層を設けなくてもよい。

【0048】本発明による光触媒皮膜の製造は、光触媒ゾルの調製と皮膜作製とからなる。

【0049】なお、光触媒皮膜をプラスチック基材に塗布する場合には、プラスチックが直接二酸化チタンに触れて分解されるのを防止するため、プラスチックと二酸化チタンを含む皮膜との間にバリアー層を設ける。さらに、基材がソーダライムガラスの場合には、光触媒皮膜焼成時にナトリウムが光触媒膜中に拡散し、光触媒活性が低下するのを防止するため、バリアー層を設けるものである。

【0050】上記バリアー層としては、主として二酸化ケイ素、無定形二酸化チタン等の無機物が利用できるが、本発明者らが先に提案した特願平10-183632号に記載の光触媒皮膜用下地膜は、表面に凹凸を有す

る無機-有機複合体であることから、表面の凹凸により光触媒皮膜の密着性を向上させることができ、加工性に優れていることから、本発明の光触媒皮膜のバリアー層として好適に利用でき、特に加工性を必要とする場合には、最適である。

【0051】上記において、本発明による光触媒皮膜が、優れた加工性を有しているのは、3官能シランに由来するSiに結合したR（炭化水素基）が、皮膜中に残留し柔軟性を与えるからである。また、本発明による光触媒皮膜が耐光性に優れているのは、皮膜中のRよりなる有機基成分が、Si-O-Si成分よりなる無機骨格成分に比べて少なく、仮にバインダー中の有機基成分が二酸化チタンの光触媒効果により酸化分解されたとしても、皮膜中のバインダーの大部分は、二酸化チタンの光触媒効果によって分解されないSi-O-Si成分からなり、チョーキングが起こらないからである。

【0052】本発明による光触媒皮膜は、加工性・耐光性に優れ、しかも光照射下および光なしのいずれの環境においても優れた消臭、抗菌、および防かび機能を有するため、あらゆる環境下での使用に耐え得るものである。

【0053】また本発明による光触媒皮膜は、皮膜焼成時あるいは使用時において、変色が小さいため、特にパネル材等の美観を保つ必要のある用途の基材に塗布して、好適に用いることができる。

【0054】なお、本発明による光触媒皮膜をパネル表面材等の基材に塗布し、光を照射すると、酸化チタンの光触媒効果により臭気成分等有害物質を酸化分解して、空気清浄を図ることができる。また本発明による光触媒皮膜は、無機成分を主とするため、例えば厨房等の壁や備品に本発明による光触媒皮膜を塗布した場合、汚れが付着しにくく、水洗いなどで残留した調味料などの汚れも光触媒効果により酸化分解できるため、長期において美しさを保つことができる。

#### 【0055】

【実施例】つぎに、本発明の実施例を比較例と共に説明する。

#### 【0056】実施例1

基材として、アルミニウム表面にポリエステルを主成分とする塗膜を設けたパネル表面材を用意した。まずこの基材の表面に光触媒皮膜用下地膜を、つぎのようにして形成させた。

【0057】すなわち、メチルトリエトキシシランと、溶媒である2-プロパノールと、水と、塩酸と、2-プロパノールに分散させた粒径0.01~0.02μmのSiO<sub>2</sub>粒子を原料として用意した。なお、SiO<sub>2</sub>粒子を分散させている2-プロパノールは溶媒の一部として用いた。メチルトリエトキシシラン、溶媒（2-プロパノール）、水、塩酸のモル比が1:5:4:0.005、粒子濃度が10重量%となるように原料を混合し、

メチルトリエトキシシランを加水分解、縮合重合させることによりゾルを得た。ついで、このゾル中にアルミニウム表面にポリエステルを主成分とする皮膜を塗布したパネル表面材を浸漬し、2mm/秒の引き上げ速度で引き上げ、乾燥させた後、200℃で5分間熱処理し、アルミニウム表面にポリエステルを主成分とする塗膜を設けたパネル表面材上に、膜厚0.6μmの光触媒皮膜用下地膜を形成した。

【0058】ついで、この下地膜上に、以下の方法により光触媒皮膜を形成した。

【0059】二酸化チタン（商品名P-25、日本アエロジル株式会社製）、その他の原料としてメチルトリエトキシシラン、テトラエトキシシラン、2-アロパノール、水、硝酸、水酸化アルミニウム、硝酸銅3水和物、硝酸銀を用意した。これらの割合は、メチルトリエトキシシラン：テトラエトキシシラン：2-アロパノール：水：硝酸＝0.5：0.5：5：4：0.005（モル比）（水には硝酸銅の水和水も含まれる）とし、二酸化チタン濃度5重量％、水酸化アルミニウム濃度1重量％、硝酸銅濃度2重量％（水和水は除いた濃度）、硝酸銀濃度0.1重量％になるように混合し、攪拌して、光触媒皮膜形成用ゾルを調製した。

【0060】つぎに、このゾルに上記下地膜付きパネル表面材を浸漬し、2mm/秒の引き上げ速度で引き上げ、5分間室温で乾燥させた後、5分間200℃で熱処理し、光触媒皮膜を形成した。得られた光触媒皮膜の断面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、膜厚は0.5μmであった。

#### 【0061】実施例2

実施例1と同じパネル表面材上に、実施例1と同じ方法で光触媒皮膜用下地膜を形成した。ついで、ゾル中の硝酸銀濃度が0.075重量％であること以外は実施例1と同じ方法で下地膜付きパネル表面材上に、光触媒皮膜を形成した。得られた光触媒皮膜の膜厚は0.5μmであった。

#### 【0062】実施例3

実施例1と同じパネル表面材上に、実施例1と同じ方法で光触媒皮膜用下地膜を形成した。ついで、ゾル中の硝酸銀濃度が0.05重量％であること以外は実施例1と同じ方法で下地膜付きパネル表面材上に、光触媒皮膜を形成した。得られた光触媒皮膜の膜厚は0.5μmであった。

#### 【0063】実施例4

実施例1と同じパネル表面材上に、実施例1と同じ方法で光触媒皮膜用下地膜を形成した。ついで、ゾル中の硝酸銀濃度が0.025重量％であること以外は実施例1と同じ方法で下地膜付きパネル表面材上に、光触媒皮膜を形成した。得られた光触媒皮膜の膜厚は0.5μmであった。

#### 【0064】実施例5

実施例1と同じパネル表面材上に、実施例1と同じ方法で光触媒皮膜用下地膜を形成した。ついで、熱処理温度が100℃であること以外は実施例3と同じ方法で下地膜付きパネル表面材上に、光触媒皮膜を形成した。得られた光触媒皮膜の膜厚は0.5μmであった。

#### 【0065】実施例6

実施例1と同じパネル表面材上に、実施例1と同じ方法で光触媒皮膜用下地膜を形成した。ついで、熱処理を行わずに24時間乾燥させたこと以外は実施例3と同じ方法で下地膜付きパネル表面材上に、光触媒皮膜を形成した。得られた光触媒皮膜の膜厚は0.5μmであった。

#### 【0066】実施例7

実施例1と同じパネル表面材上に、実施例1と同じ方法で光触媒皮膜用下地膜を形成した。ついで、ゾル中の硝酸銅濃度が1重量％であること以外は実施例4と同じ方法で下地膜付きパネル表面材上に、光触媒皮膜を形成した。得られた光触媒皮膜の膜厚は0.5μmであった。

#### 【0067】比較例1

実施例1と同じパネル表面材上に、実施例1と同じ方法で光触媒皮膜用下地膜を形成した。ついで、ゾル中に硝酸銅を添加しないこと以外は実施例5と同じ方法で下地膜付きパネル表面材上に、光触媒皮膜を形成した。得られた光触媒皮膜の膜厚は0.5μmであった。

#### 【0068】比較例2

実施例1と同じパネル表面材上に、実施例1と同じ方法で光触媒皮膜用下地膜を形成した。ついで、ゾル中に硝酸銀を添加しないこと以外は実施例5と同じ方法で下地膜付きパネル表面材上に、光触媒皮膜を形成した。得られた光触媒皮膜の膜厚は0.5μmであった。

#### 【0069】比較例3

実施例1と同じパネル表面材上に、実施例1と同じ方法で光触媒皮膜用下地膜を形成した。ついで、ゾル中に硝酸銀および硝酸銅を添加しないこと以外は実施例5と同じ方法で下地膜付きパネル表面材上に、光触媒皮膜を形成した。得られた光触媒皮膜の膜厚は0.5μmであった。

#### 【0070】評価試験

上記実施例と比較例で得られた光触媒皮膜について、耐屈曲性（加工性）試験、皮膜熱処理時の変色試験、耐光性試験、抗菌力試験および消臭試験を行なった。

【0071】まず耐屈曲性（加工性）試験は、JIS K5400の方法に従い、直径2mmの心棒を用いて180°曲げ、目視により割れ、剥がれがないかを確認して、評価した。得られた耐屈曲性試験の結果を下記表1にまとめて示した。

【0072】つぎに、皮膜熱処理時の変色試験は実施例および比較例における光触媒皮膜の熱処理前後の基材のLab系における色差ΔEを、スガ試験器株式会社製カラーテスターSC-3-CH型を用いて測定することに

より評価した。なお実施例6は熱処理を行わず24時間乾燥させているため、本試験は実施しなかった。得られた皮膜熱処理時の変色試験の結果を下記表1にまとめて示した。

【0073】つぎに、耐光性試験は、JIS B7751規定の紫外線カーボンアーク燈式耐光試験機を用いて光触媒を塗布した基材に紫外線を300時間照射した後、皮膜にチョーキングが起こっていないかを確認するとともに、紫外線照射前後の基材のLab系における色差 $\Delta E$ を、スガ試験器株式会社製カラーテスターSC-3-CH型を用いて測定し評価した。得られた耐光性試験の結果を下記表1にまとめて示した。

【0074】抗菌力試験は、大腸菌 (*Escherichia coli* IF0 3972)、クロカワカビ (*Cladosporium cladosporioides* IF0 6348) について行なった。菌液は大腸菌に関しては、普通寒天培地で37℃、16~24時間前培養した試験菌液を普通寒天培地に再度接種し、37℃、16~20時間培養した菌体をリン酸緩衝液に均一に分散させ、1ml当たりの菌数が $2.0 \times 10^5 \sim 1.0 \times 10^6$  となるように調整し、クロカワカビに関しては、ポテトデキストロース寒天培地で25℃、7~10日間培養した後、孢子(分生子)を0.005%スルホコハク酸ジオクチルナトリウム溶液に浮遊させ、ガーゼで濾過後、1ml当たりの菌数が $2.0 \times 10^5 \sim 1.0 \times 10^6$  となるように調整し、下地膜を塗布した後さらに最表面に光触媒皮膜を塗布した基材(大きさ:5cm×5cm)を、予め99.5%エタノールをしみこませた脱脂綿でかるく拭いたのち、風乾したものを試料とした。

\*【0075】各試料の表面にそれぞれ菌液1mlを添加した。これらを昼白色蛍光灯照射下あるいは光を完全に遮断して、細菌は35℃、カビは25℃で保存した。なお、蛍光灯で光を照射する場合は照度計で試験面が1000ルクスとなるように照射位置を調整した。またポリエチレンフィルムを対照試料として、同様に試験した。4時間後にSCDLP培地で試料から生残菌を洗い出し、この洗い出し液の生菌数を、大腸菌は標準寒天培地、クロカワカビはを用いた寒天平板培養法(大腸菌は35℃、2日間培養、クロカワカビは25℃、7日間培養)により測定し、試料1個当たりに換算した。また接種直後の測定は対照試料で行なった。抗菌力試験の結果を、下記表2に示した。

【0076】消臭試験は、光触媒皮膜を塗布した基材(有効面積200cm<sup>2</sup>)をポリフッ化ビニル製の袋に固定した後、袋をヒートシールにより密封し、ついでアンモニア100ppmを含んだ空気3リットルを封入し、この上から20Wブラックライトにより光を照射し、光照射下開始から24時間後にガス検知管により袋内のガス濃度を測定する方法により行ない、24時間後のアンモニア除去率%を測定した。

【0077】なお、基材とブラックライトの距離は30cmとし、光触媒皮膜を塗布した基材を入れずに同様に光照射後のガス濃度を測定し、これを空試験とした。また、光を完全に遮断すること以外は上記と同様にして皮膜の消臭試験を行なった。形成した皮膜の消臭試験の結果を、下記表3に示した。

【0078】

\* 【表1】

サンプル	耐屈曲性 (加工性)	皮膜熱処理時の 変色 ( $\Delta E$ )	耐光性	
			チョーキング	色差 ( $\Delta E$ )
実施例1	折曲げに耐える	0.38	なし	1.50
実施例2	折曲げに耐える	0.36	なし	0.92
実施例3	折曲げに耐える	0.34	なし	0.84
実施例4	折曲げに耐える	0.31	なし	0.72
実施例5	折曲げに耐える	0.28	なし	0.61
実施例6	折曲げに耐える	—	なし	0.50
実施例7	折曲げに耐える	0.32	なし	0.80
比較例1	折曲げに耐える	3.02	なし	4.00
比較例2	折曲げに耐える	0.26	なし	0.41
比較例3	折曲げに耐える	0.11	なし	0.21

【表2】



測定	サンプル	1個当たりの生菌数 (大腸菌)		1個当たりの生菌数 (クロカワカビ)	
		光照射 (1000 lx)	光なし	光照射 (1000 lx)	光なし
接種直後	対照	$6.2 \times 10^5$	$6.2 \times 10^5$	$6.2 \times 10^5$	$6.2 \times 10^5$
4時間 試験後	実施例1	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず
	実施例2	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず
	実施例3	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず
	実施例4	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず
	実施例5	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず
	実施例6	検出せず	検出せず	420	770
	実施例7	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず
	比較例1	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず
	比較例2	検出せず	検出せず	$3.1 \times 10^5$	$5.0 \times 10^5$
	比較例3	$3.1 \times 10^5$	$5.5 \times 10^5$	$3.0 \times 10^5$	$5.2 \times 10^5$
	対照	$3.2 \times 10^5$	$6.1 \times 10^5$	$3.3 \times 10^5$	$5.3 \times 10^5$

【表3】

サンプル	消臭効果 (アンモニア除去率%)	
	光照射	光なし
実施例1	100	90
実施例2	100	90
実施例3	100	88
実施例4	98	84
実施例5	100	87
実施例6	100	86
実施例7	95	76
比較例1	97	85
比較例2	98	84
比較例3	95	80
空試験	34	34

上記表1～3から明らかなように、実施例1～7による光触媒皮膜は、耐屈曲性（加工性）、耐光性にも優れており、かつ光照射下および光なしのいずれの環境においても優れた消臭、抗菌、および防かび機能を有するものであった。また光触媒皮膜を熱処理した実施例1～5および実施例7の基材は熱処理前後の変色が非常に小さいものであった。なお、光を照射した場合には、光触媒効果が発揮されるため、光照射なしの場合に比べ消臭力により優れた結果となった。これに対し、比較例1による光触媒皮膜は、耐屈曲性（加工性）、消臭、抗菌、および防かび効果には優れており、耐光性試験後にチョーキングは起こらなかったものの、銅塩を添加せずに銀塩を添加したため、耐光性試験前後の色差や皮膜熱処理前後の色差が大きくなった。また比較例2による光触媒皮膜は、耐屈曲性（加工性）、耐光性、消臭、抗菌効果は優\* 50

\*れており、皮膜熱処理前後の色差も小さいが、銀塩を添  
20 加せずに銅塩を添加したため、防かび効果がほとんど見られなかった。比較例3による光触媒皮膜は、耐屈曲性（加工性）、耐光性、消臭効果は優れており、皮膜熱処理前後の色差も小さいが、銀塩および銅塩を添加していないため、今回の試験条件では、抗菌および防かび効果はほとんど見られなかった。

【0079】なお、消臭試験において、空試験では、アンモニアの除去率が34%であった。これは試験に用いた袋に、アンモニアが吸着するためと考えられる。

【0080】

30 【発明の効果】本発明による光触媒皮膜は、上述のように、式 $RSi(X)_3$ （式中、Rはアルキル基、フェニル基、またはビニル基よりなる炭化水素基、Xはアルコキシ基、またはハロゲンである）で表される3官能シランと、式 $Si(X)_4$ （式中、Xはアルコキシ基、またはハロゲンである）で表される4官能シランとの加水分解・重縮合物と、光触媒としての二酸化チタン粒子と、抗菌剤・防かび剤としての銀と、抗菌剤としての銅とよりなるもので、加工性・耐光性に優れ、しかも光照射下および光なしのいずれの環境においても優れた消臭、抗菌、および防かび機能を有するため、あらゆる環境下での使用に耐え得るものである。また本発明による光触媒皮膜は、皮膜焼成時あるいは使用時において、変色が小さいため、特にパネル材等の美観を保つ必要のある用途の基材に塗布して、好適に用いることができるという効果を奏する。

【0081】また本発明による光触媒皮膜の形成方法は、上述のように、式 $RSi(X)_3$ （式中、Rはアルキル基、フェニル基、またはビニル基よりなる炭化水素基、Xはアルコキシ基、またはハロゲンである）で表される3官能シランと、式 $Si(X)_4$ （式中、Xはア

17

ルコキシル基、またはハロゲンである)で表される4官能シランとを、アルコールもしくはその他の有機溶媒、水、および酸触媒、抗菌剤・防かび剤としての銀塩、抗菌剤としての銅塩の存在下で、加水分解・重縮合して光触媒皮膜形成用ゾルを形成し、この光触媒皮膜形成用ゾルを光触媒としての二酸化チタン粒子と混合するか、または上記シラン化合物の反応開始時から二酸化チタン粒子を混合し、二酸化チタン粒子含有ゾルを金属板等の基

18

材に塗布し、乾燥するか、または乾燥後さらに500℃以下の温度で熱処理させることを特徴とするもので、本発明の方法によれば、加工性・耐光性に優れかつ消臭、抗菌、および防かび効果を持った光触媒皮膜を、金属、プラスチック等のあらゆる基材の表面に形成することができ、また基材自体が加工性の良いものであれば、プレコートにより光触媒皮膜の形成が可能であるという効果を奏する。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>  
)

識別記号

F I

ターム(参考)

A01N 59/16  
59/20  
C08K 3/08  
3/22  
C08L 83/04  
// C01G 23/047

A J A

A01N 59/16  
59/20  
C08K 3/08  
3/22  
C08L 83/04  
C01G 23/047

A J A Z  
Z

(72)発明者 多田 清志

堺市海山町6丁224番地 昭和アルミニウ  
ム株式会社内

Fターム(参考) 4G047 CA05 CB06 CC03

4G069 AA04 AA08 BA01A BA01B  
BA04A BA04B BA48A BB02A  
BB06A BB06B BC31A BC31B  
BC32A BC32B BD05A BD05B  
BE01A BE01B BE01C CA01  
CA17 DA06 EA20 FA06 FC08  
4H011 AA02 AA03 BA01 BA06 BB18  
BC19 DA11 DC10 DH07  
4J002 CP031 CP081 CP141 DA077  
DD077 DE097 DE136 DE148  
DE247 DF037 DG047 FD187  
GH00 HA04